

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1755

(43)公開日 平成10年(1998) 1 月 6 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
C 2 1 D 6/00	1 0 2		C 2 1 D 6/00	1 0 2 J
C 2 2 C 38/44			C 2 2 C 38/44	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-336173	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成8年(1996)12月16日	(72)発明者	原 卓也 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
(31)優先権主張番号	特願平8-92774	(72)発明者	朝日 均 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
(32)優先日	平8(1996)4月15日	(72)発明者	川上 哲 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵 株式会社光製鐵所内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 田村 弘明

(54)【発明の名称】 耐食性、耐硫化物応力腐食割れに優れたマルテンサイトステンレス鋼及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐CO₂ 腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 重量%で、C: 0.005~0.05%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1%、Cr:10~15%、Ni:4.0~9.0%、Cu:0.5~3%、Mo:1~3%、Al:0.005~0.2%、N:0.005~0.1%、P:0.025%以下、S:0.015%以下、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、 $40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Mo \geq -10$ を満足し、その組織が焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率が60%~90%、残りが残留オーステナイト相である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、

Si : 0.05~0.5%、

Mn : 0.1~1.0%、

P : 0.025%以下、

S : 0.015%以下、

Cr : 10~15%、

Ni : 4.0~9.0%、

Cu : 0.5~3%、

Mo : 1.0~3%、

Al : 0.005~0.2%、

N : 0.005%~0.1%

を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、
 $40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr - 1.8Mo \geq -10$

を満足するとともに焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率が60%以上90%以下、残りが残留オーステナイト相であることを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼。

【請求項2】 請求項1に記載の鋼に更に、重量%で、Ca, Mg, REMの1種或いは2種以上を夫々0.001~0.3%含有することを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼。

【請求項3】 請求項1記載の成分を含有する鋼に対して、まず最初に熱膨張測定を行って、オーステナイト分率と温度の関係を求めた後、前記成分組成の鋼を熱間加工し、室温まで自然放冷した後に、 A_{c1} 点以上、かつ前記のオーステナイト分率と温度の関係より求めた曲線上でオーステナイト分率が80%になる温度以下で熱処理を施し、さらにオーステナイト分率が60%になる温度以下で熱処理を行うことを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼の製造方法。

【請求項4】 請求項2に記載の成分を含有する鋼に対して、まず最初に熱膨張測定を行って、オーステナイト分率と温度の関係を求め、前記成分組成の鋼を熱間加工し、室温まで自然放冷した後に、 A_{c1} 点以上、かつ前記のオーステナイト分率と温度の関係より求めた曲線上でオーステナイト分率が80%になる温度以下で熱処理を施し、さらにオーステナイト分率が60%になる温度以下で熱処理を行うことを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐CO₂ 腐食性及

び耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井管及びラインパイプ用マルテンサイトステンレス鋼及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、油井或いはガス井における湿潤炭酸ガスや湿潤硫化水素を含む環境中で高い腐食抵抗を有するマルテンサイト系ステンレス鋼に係るものである。

【0002】

【従来の技術】 石油または天然ガスを採取するための井戸の環境は近年ますます過酷なものとなっており、採掘深さの増大に加えて湿潤な炭酸ガス(CO₂)や硫化水素(H₂S)、塩素イオン(Cl⁻)などの腐食性の成分を含む井戸も多くなっている。こうした環境下では、従来、腐食抑制剤を使用することがなされてきた。しかしながら、腐食抑制剤は、高温(150℃以上)においてその効果を喪失することが多い。また、腐食抑制剤の点か・回収処理には多大なコストを必要とする。従って、腐食抑制剤を適用する必要のない、耐食性材料の供給が望まれていた。

【0003】 炭酸ガスを多く含む油井環境では合金鋼としては比較的成本の安い鋼としてAISI 420鋼といったC量を0.2%含有し12~13%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が広く使用されている。しかし120℃以上の温度になると420鋼も腐食してしまう。従って120℃以上のCO₂環境下ではCrを22~25%含有する2相ステンレス鋼が使用されている。しかし2相ステンレス鋼ではCO₂環境中だけに使用されるには高価な材料である。

【0004】 油井・ガス井環境では上述したように湿潤な炭酸ガスばかりでなく湿潤な硫化水素も存在する。湿潤な硫化水素が存在すると鋼は硫化物応力腐食割れを起こす可能性がある。従って、湿潤な硫化水素が存在し、120℃以上の高温環境中では先ほどと同様、Crを22~25%含有する2相ステンレス鋼が使用されている。そこで420鋼と2相ステンレス鋼の中間の使用性能(200℃以下の高温CO₂環境中に耐え、なおかつ硫化水素が存在しうる環境中でも使用可能な鋼)と価格を有するグレードの開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は120℃~200℃の炭酸ガスを多く含む環境中で、なおかつ分圧が0.05MPa以下の硫化水素が存在する環境中での油井管或いはラインパイプとして使用される、耐食性及び耐硫化物応力腐食割れに優れ、かつその用途に対して最適な強度を有するマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、

①重量%で、

C : 0.005~0.05%、
Mn : 0.1~1.0%、
S : 0.015%以下、
Ni : 4.0~9.0%、
Mo : 1.0~3.0%、
N : 0.005%~0.1%

を含有し、必要に応じてCa, Mg, REMの1種或いは2種以上を夫々0.001~0.3%含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、

$40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr - 1.8Mo \geq -10$

を満足し、かつ焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相との合計の分率が60%以上90%以下、残りが残留オーステナイト相からなることを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れに優れたマルテンサイトステンレス鋼である。②前項①に記載の鋼に対して、まず最初に熱膨張測定を行って、オーステナイト分率と温度の関係を求め、前記成分組成の鋼を熱間加工し、室温まで自然放冷した後に、 A_{c1} 点以上、かつ前記のオーステナイト分率と温度の関係より求めた曲線上でオーステナイト分率が80%になる温度以下で熱処理を施し、さらにオーステナイト分率が60%になる温度以下で熱処理を行うことを特徴とする耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼の製造方法にある。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。以下の説明で%とあるのは、重量%を意味する。発明者等は、上記従来技術における問題を解決すべくマルテンサイト系ステンレス鋼の成分系について種々検討を加えた結果、以下の知見を得るに至った。即ち、10~15%のCrを含有する鋼について、Cを0.05%未満に低減するとともにNiを4%以上、Cuを0.5~3%複合添加すると炭酸ガス含有食塩中における耐食性が著しく改善されることを発明者等は見いだした。

【0008】さらに10~15%のCrを含有する鋼について、Cを0.05%未満に低減し、Niを4.0%以上、Cuを0.5~3%添加した鋼にMoを1.0%~3%添加すると対硫化物応力腐食割れ性が著しく改善されることを、発明者等は見いだした。また製造上のプロセスでは熱間加工性を良好にするにはNi当量 $=40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr - 1.8Mo$ が-10よりも大きくすることが必要であることも発明者等は見いだした。

【0009】さらに油井管としての強度を満足するためには油井管の規格で降伏応力が80ksi(551MPa)から110ksi(861MPa)の範囲に調質する必要がある。そこで本発明者らが熱膨張測定を用いた熱膨張曲線による各温度でのオーステナイト、フェライ

ト分率を測定した結果、以下のことがわかった。すなわ

ち A_{c1} 点以上、かつ熱膨張曲線上でオーステナイト分

率が80%になる温度以下の温度で熱処理を行った後

に、続いて熱膨張曲線でオーステナイト分率が60%に

なる温度以下で熱処理を行うと降伏応力が551MPa

から861MPaの範囲に入ることがわかった。

【0010】その時の熱膨張測定を用いた熱膨張曲線による各温度でのオーステナイト分率のグラフを図1に示す。用いた鋼材は0.02C-13Cr-6Ni-2Mo-1.5Cu-0.02N鋼である。その時の組織は焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率が60%以上90%以下になり、残りが残留オーステナイト相になっていることがわかった。

【0011】本発明は従来の耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れたマルテンサイトステンレス鋼の強度を油井管・ラインパイプに適したものにするためにそれに適した組織配分を決定し、これを基礎として完成したものである。

【0012】10~15%のCrを含有する鋼についてCを0.05%未満に低減するとともにNiを4.0%以上、Cuを0.5~3%添加すると炭酸ガス(CO₂)含有食塩水中における耐食性が著しく改善される理由について、発明者等は以下のように推測している。一般に、合金の耐炭酸ガス腐食性は、母材中のCr量に比例して良好となることが知られている。現在、120℃未満の炭酸ガスを多く含む環境中では0.2%C-13%Cr鋼が使用されている。さらにマトリクス中のCr量をさらに多くするためにC量を低減してCr炭化物を減少せしめると、合金の耐炭酸ガス腐食性は益々良好となる。炭酸ガスを多く含む環境の温度が150℃となるまでは、この傾向は続き、腐食速度も0.1mm/y以下となるけれども、150℃を超えるとC量を低減してCr量を増加させるだけではかなりのCr量(20%程度)を添加しないと腐食速度が0.1mm/y以下にならなくなる。さらに低CにかなりのCr量を添加するとフェライト相が観察される。フェライト相が存在すると強度が低下し、しかも熱間加工性を著しく低下させるため、製造上困難になる。

【0013】そこで、低Cにし、母材のCrを高めた鋼にCuとNiを同時に添加すると150℃以上の温度でも腐食速度が0.1mm/y以下になることわかった。この低Cにした10~15%Cr鋼にCuとNiを複合添加

すると炭酸ガス腐食性が向上した理由について発明者らは以下のように推測している。低Cにした10～15%Cr鋼にCuを添加するとアノード分極曲線において腐食皮膜があたかも不動態を呈するような挙動を示す。その鋼にさらにNiとCuを複合添加するとアノード分極曲線の不動態を呈している電流密度が1オーダー低下し、その腐食皮膜がますます安定になることがわかった。この腐食皮膜を分析するとCuとNiを複合添加したときの腐食皮膜は微細な粒子からなる相で、電子顕微鏡観察を行った時の回折パターンはリング状になり、非晶質の様な回折パターンになる。Niだけを添加したときの電子顕微鏡の回折パターンは結晶質の回折パターンが観察され、腐食が進行していることがわかる。またCuだけを添加したときも電子顕微鏡の回折パターンは非晶質と結晶質の回折パターンであり、これもNiほどではないが腐食が進行していることがわかる。すなわちNi, Cuを複合添加すると腐食皮膜が結晶化せず、腐食が進行しないために、非常に緻密な腐食皮膜で覆われており、耐CO₂腐食性が向上したものと考えられる。

【0014】この低Cにし、CuとNiを複合添加した10～15%Cr鋼にさらにMoを1%以上添加すると耐硫化物応力腐食割れ抵抗性が著しく高くなることがわかった。この低Cにし、CuとNiを複合添加した10～15%Cr鋼にMoを添加すると耐硫化物応力腐食割れ抵抗性が向上した理由について発明者らは以下のように推測している。一般にステンレス鋼の硫化物応力腐食割れの起点はCl⁻イオンが不動態皮膜を破って侵入し、その場所から水素が侵入し、割れが進展していくことが知られている。一般にMoは耐孔食性を向上させることが知られている。Moはイオンとして溶解し、鋼表面に付着し、皮膜抵抗性を高めている。Moを添加することにより、鋼表面に付着するイオンの数が数十倍多くなるのでH₂S環境中での不動態皮膜抵抗性が飛躍的に向上し、硫化物応力腐食割れ抵抗性がすこぶる向上したものと推測される。

【0015】製造上のプロセスで熱間加工性を良好にする、すなわちキズを発生させないようにするには加熱、圧延領域での組織がオーステナイト単相でなければならない。そこで鋼を高温に加熱した時のオーステナイト相になる指標であるNi当量 $=40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Mo$ が-10よりも大きいと圧延領域でフェライトが抑制されてオーステナイト単相になることがわかった。

【0016】油井管としての強度を満足するためには、Ac₁点以上、かつ熱膨張曲線上でオーステナイト分率が80%になる温度以下で加熱した温度で熱処理を行った後に、続いて熱膨張曲線でオーステナイト分率が60%になる温度以下で熱処理を行うと降伏応力が551MPaから861MPaの範囲に入ることがわかった。この理由を本発明者らは以下のように推測している。これ

らの組織を光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察を行うことによって同定した。その結果、組織は焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなり、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率が60%以上90%以下になり、残りが残留オーステナイト相になっていることがわかった。従って焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相の組織分率を以上のように規定すると油井管としての強度を満足することがわかった。

【0017】次に成分の限定範囲について以下に説明する。

C：マルテンサイト系ステンレス鋼を製造するのに必要な元素であって0.005%未満では組織をマルテンサイト単相にするのが困難になり0.05%を超えるとCr炭化物が多く存在し、耐CO₂腐食性が劣化するので、含有量範囲を0.005～0.05%とした。

【0018】Si：脱酸のため必要な元素であるが、0.05%未満ではその効果が十分でなく0.5%を超えて添加すると衝撃靱性を低下させることから、含有量範囲を0.05～0.5%とする。

Mn：脱酸及び強度確保のために有効な元素であるが、0.1%未満ではその効果が十分でなく1%を超えて添加してもその効果は飽和するので、含有量範囲を0.1～1%とする。

【0019】Cr：Crはマルテンサイト系ステンレス鋼を構成する最も基本的かつ必須の元素であって、耐CO₂食性を付与するために必要な元素であるが、含有量が10%未満では耐蝕性が十分でなく、一方15%を超えて添加するとマルテンサイト単相にし難くなるので上限含有量は15%とすべきである。マルテンサイト単相にするのに10%以上14%以下にすることが望ましい。

【0020】Al：脱酸のために必要な元素であって含有量が0.005%未満ではその効果が十分でなく、0.2%を超えて添加すると粗大な酸化物系介在物が鋼中に残留して靱性を低下させるので、含有量範囲は0.005～0.2%とした。

N：Nはオーステナイト形成元素であるので必須であるが0.005%未満では室温でマルテンサイト単相にしにくくなり、0.1%を超えて存在すると母材の衝撃靱性を低下させるので、含有量範囲を0.005～0.1%とすべきである。

【0021】P：靱性を低下させる元素であるので上限含有量を0.025%にした。

S：SはPと同様靱性を低下させる元素であるので上限含有量を0.015%とした。

【0022】Ni：オーステナイト形成元素でマルテンサイト相を安定させる。またCuとの複合添加により、耐CO₂食性を向上させるが、4.0%未満ではその効果が十分でなく、9%超添加するとAc₁変態点が低く

成りすぎて、安定した強度を得るのが困難になるので含有量範囲を4～9%とした。望ましくは4%～6%が適当である。

Cu: CuもNiと同様オーステナイト形成元素でかつNiとの複合添加により耐CO₂ 腐食性を向上させるのが0.5%未満ではその効果が十分でなく3%超えると製造上のプロセスが製造困難になるので含有量範囲を0.5～3%とした。望ましくは0.5～2%がよい。

【0023】Mo: Moは耐CO₂ 腐食性あるいは耐SSC性を向上させるのに有効な元素であるが、十分なSSC性を得るには1%未満ではその効果は十分でなく、3%を超えるとフェライトが生成しやすくなり、熱間加工性が低下するので含有量範囲を1～3%とした。

【0024】Ca, Mg, REM: これらはいずれもSによる熱間加工性の低下を抑制するものであり、0.001%未満ではその効果が十分でなく0.3%を超えて添加するとその効果が飽和するので0.001～0.3%とした。

【0025】熱間加工性を良好にする観点から、Ni当量=40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Moが-10よりも小さいと加熱・圧延域でフェライトが生成されるのでNi当量が-10以上とした。

【0026】さらに金属組織の限定理由について述べる。焼戻しマルテンサイト相及びマルテンサイト相の合計の分率が60%未満の場合は降伏応力が80ksi (556MPa) に到達せず強度を満足することができない。これに対して焼戻しマルテンサイト相及びマルテンサイト相の分率の合計が90%を超えると降伏応力が110ksi の上限を超えるので60%以上90%以下とした。

【0027】また熱処理の限定理由についても述べる。1回目の熱処理をAc₁ 点未満の温度で熱処理を行うと焼戻しマルテンサイト相が十分に回復されず、またCuの析出効果も作用して強度が110ksi の上限(861MPa) を超える。また事前に熱膨張測定を行って、オーステナイト分率と温度の関係を求めた曲線上でオーステナイト量が80%になる温度を超えて熱処理を行うと新たにマルテンサイト相が析出し、これも強度が110ksi の上限を超える。従って1回目の熱処理の温度をAc₁ 以上かつ、熱膨張曲線上でオーステナイト量が80%になる温度以下とした。

【0028】2回目の熱処理温度が前記したオーステナイト分率と温度の関係を求めた曲線上でオーステナイト相が80%になる温度を超えて熱処理を行うと新たにマルテンサイト相が再析出し、降伏応力が110ksi の上限を超えるのでオーステナイト相が60%になる温度以下とした。

【0029】

【実施例】表1(本発明鋼)及び表2(比較鋼)に示す化学組成のステンレス鋼を溶製し、熱間圧延によって厚さ12mmの鋼板とした後、同表に示した熱処理を施した。この鋼板から採取した試験片にて鋼板の機械的性質(降伏応力、引張応力)、さらにこの鋼の電子顕微鏡観察による組織同定及び組織分率の測定、熱膨張試験、湿潤炭酸ガス環境における腐食試験、湿潤硫化水素環境下におけるSSC試験を行った。

【0030】機械的性質(降伏応力、引張応力)を測定する試験片は平行部6.0mm、平行部長さ24mmである。また電子顕微鏡観察を行うには50μmまで機械研磨、化学研磨した薄膜試料を4mmφの円形に打ち出し、電解研磨により円形の中心部に穴をあけ電子顕微鏡観察を行った。

【0031】熱膨張測定(試験片3mmφ×長さ10mm)は加熱速度2.5℃/minとい非常に遅い速度でAc₁ からAc₃ までの熱膨張曲線を作製し、各温度でのオーステナイト、フェライト分率の測定を行った。

【0032】湿潤炭酸ガス環境における腐食試験としては、厚さ3mm、幅15mm、長さ20mmの試験片を採取して、200℃のオートクレープ中で炭酸ガス分圧4MPaの条件で人工海水中に4日間浸漬して、試験前後の重量変化から腐食速度を算出した。腐食速度の単位はmm/yで表示したが、一般的には0.1mm/y以下の場合、耐食性が良好であると言える。

【0033】湿潤硫化水素環境中におけるSSC試験も行った。SSC試験としては平滑丸棒引張り試験片(平行部6.4mm、平行部長さ25mm)を採取し、5%NaCl溶液で1Mの酢酸と1Mの酢酸ナトリウムを混合してpH:3.5に調整した液に0.5気圧のH₂Sガスを飽和させた液中で定荷重試験を行った。応力は90%降伏応力を負荷させた。

【0034】

【表1】

表1-1

供試鋼	化 学 成 分											熱 処 理 条 件		熱 影 響 測 定		
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N	P	S	Mo	焼戻し空冷	オーステナイト分率	焼戻し空冷	オーステナイト分率	A _{c1} 点
1	0.02	0.50	0.10	13.0	4.0	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	670℃×30分	80%	600℃×30分	15%	595℃
2	0.03	0.50	0.10	13.0	4.5	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.20	640℃×30分	70%	600℃×30分	20%	590℃
3	0.01	0.50	0.10	12.5	6.0	1.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.70	660℃×30分	80%	600℃×30分	25%	580℃
4	0.02	0.50	0.10	13.5	7.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	3.00	640℃×30分	60%	580℃×30分	20%	565℃
5	0.03	0.50	0.10	14.0	6.0	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.25	660℃×30分	80%	580℃×30分	5%	575℃
6	0.01	0.50	0.10	12.5	4.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	660℃×30分	75%	580℃×30分	30%	575℃
7	0.02	0.50	0.10	13.0	6.5	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	3.00	640℃×30分	70%	610℃×30分	40%	585℃
8	0.02	0.50	0.10	13.5	5.0	1.2	0.02	0.06	0.01	0.001	1.80	660℃×30分	80%	600℃×30分	35%	575℃
9	0.01	0.50	0.10	14.0	6.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.20	670℃×30分	80%	620℃×30分	20%	590℃
10	0.03	0.50	0.10	13.0	5.5	2.2	0.02	0.06	0.01	0.001	2.75	650℃×30分	80%	600℃×30分	15%	585℃
11	0.01	0.50	0.10	12.5	4.5	1.5	0.02	0.06	0.01	0.001	2.00	660℃×30分	65%	600℃×30分	15%	590℃
12	0.02	0.50	0.10	14.0	7.0	2.0	0.02	0.06	0.01	0.001	2.50	670℃×30分	80%	610℃×30分	15%	600℃
13	0.01	0.50	0.10	13.0	6.5	1.3	0.02	0.04	0.01	0.001	2.40	640℃×30分	75%	600℃×30分	25%	585℃
14	0.03	0.50	0.10	12.0	4.5	1.8	0.02	0.05	0.01	0.001	2.20	660℃×30分	80%	590℃×30分	20%	580℃
15	0.01	0.50	0.10	12.8	5.5	1.0	0.02	0.04	0.01	0.001	1.80	630℃×30分	65%	590℃×30分	20%	585℃
16	0.03	0.50	0.10	12.8	4.5	1.6	0.02	0.04	0.01	0.001	2.00	640℃×30分	70%	580℃×30分	10%	575℃
17	0.02	0.50	0.10	13.5	6.0	2.1	0.02	0.04	0.01	0.001	2.10	660℃×30分	65%	600℃×30分	0%	600℃
18	0.03	0.50	0.10	12.5	4.5	2.5	0.02	0.02	0.01	0.001	1.85	660℃×30分	80%	600℃×30分	25%	585℃
19	0.03	0.50	0.10	13.7	6.5	1.3	0.02	0.02	0.01	0.001	2.00	640℃×30分	75%	595℃×30分	0%	595℃

【0035】

【表2】

表1-2

供試鋼	Ni 当量	CO ₂ 腐食 200℃ C. R.	0.05MPa H ₂ S pH3.5	強 度		焼戻しマルテンサイト 及びマルテンサイト分率 (%)
				YS (MPa)	TS (MPa)	
1	-9.71	0.085	N. F.	800	970	70
2	-9.92	0.075	N. F.	795	975	75
3	-9.87	0.085	N. F.	805	980	70
4	-9.46	0.080	N. F.	795	970	75
5	-9.61	0.090	N. F.	840	980	82
6	-9.96	0.075	N. F.	810	970	80
7	-9.76	0.080	N. F.	810	980	78
8	-9.89	0.080	N. F.	815	970	75
9	-9.97	0.090	N. F.	810	965	80
10	-9.85	0.020	N. F.	825	970	85
11	-9.96	0.050	N. F.	790	959	88
12	-9.46	0.085	N. F.	815	965	70
13	-9.97	0.095	N. F.	812	954	80
14	-9.90	0.098	N. F.	825	975	75
15	-9.94	0.100	N. F.	820	980	70
16	-9.92	0.040	N. F.	825	997	85
17	-9.84	0.055	N. F.	800	950	85
18	-9.95	0.075	N. F.	799	945	80
19	-9.90	0.045	N. F.	800	950	80

【0036】

【表3】

表2-1

供 試 鋼	化 学 成 分											熱 処 理 条 件		熱 膨 張 測 定		
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N	P	S	Mo	焼戻し空冷	オーステナイト 分率	焼戻し空冷	オーステナイト 分率	Ac ₁ 点
20	0.03	0.50	0.10	13.0	6.0	1.0	0.02	0.02	0.01	0.001	2.10	660℃×30分	80%	660℃×30分	80%	585℃
21	0.03	0.50	0.10	13.0	5.5	1.4	0.02	0.02	0.01	0.001	1.90	550℃×30分	0%	580℃×30分	0%	580℃
22	0.20	0.50	0.10	13.0	—	—	0.02	0.04	0.01	0.001	0.01	700℃×30分	0%			700℃
23	0.03	0.50	0.10	12.5	—	2.5	0.02	0.06	0.01	0.001	1.00	630℃×30分	65%	590℃×30分	0%	590℃
24	0.03	0.50	0.10	13.0	4.5	—	0.02	0.06	0.01	0.001	1.90	640℃×30分	65%	585℃×30分	0%	585℃
25	0.01	0.50	0.10	14.5	4.0	1.0	0.02	0.08	0.01	0.001	—	600℃×30分	70%	585℃×30分	0%	585℃
26	0.04	0.5	0.10	11.9	—	—	0.02	0.10	0.01	0.001	1.00	680℃×30分	70%	645℃×30分	0%	645℃

【0037】

【表4】

表2-2

供 試 鋼	Ni 当量	CO ₂ 腐食 200℃ C. R.	0.05MPa H ₂ S pH3.5	強 度		焼戻しマルテンサイト 及びマルテンサイト分率 (%)
				YS (MPa)	TS (MPa)	
20	-9.90	0.050	N. F.	890	1008	93
21	-9.93	0.050	N. F.	870	997	98
22	-6.30	1.500	F	805	942	100
23	-9.87	0.180	N. F.	822	954	80
24	-9.98	0.250	N. F.	807	960	87
25	-9.21	0.055	F	825	970	89
26	-9.98	0.450	N. F.	827	965	81

【0038】No. 1～19鋼は本発明鋼であり、No. 20～29は比較候である。No. 1～19のいずれの鋼種においても200℃のCO₂環境中での腐食速度は0.1mm/y以下で耐CO₂腐食性が良好であり、降伏応力が551MPa～861MPaの範囲にはいっていることがわかる。なおかつNo. 1～19のいずれかの鋼種においても0.5気圧の硫化水素分圧で破断しなかった。

【0039】これに対してNo. 22, 23, 24, 26鋼はCO₂環境中200℃での腐食速度は0.1mm/y以上と非常に耐食性が悪いことがわかる。No. 22, 25鋼は0.5気圧H₂S分圧、pH3.5中で耐SSC性が悪いことがわかる。

【0040】No. 20は2回目の熱処理温度が熱膨張測定でもとめたオーステナイト分率と温度の関係でオーステナイト分率が60%を超えており、焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率が90%を超えているので、降伏応力が861MPaを超えている。No. 21は1回目の熱処理温度がAc₁以下であるために焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計

の分率が90%を超えており、降伏応力が861MPaを超えている。

【0041】以上のことから本発明鋼はCO₂腐食性が既存のAISI420鋼よりもはるかに良好であり、なおかつ硫化水素が存在する環境中でも耐硫化物応力腐食割れ性が向上したことがわかる。また強度を油井管・ラインパイプに適したものにすることができた。この結果、供試材成分鋼は良好な耐CO₂腐食性及び耐硫化物応力腐食割れ性を有し、さらに油井管・ラインパイプとしての最適強度を有することがわかった。

【0042】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。湿潤炭酸ガス環境及び湿潤硫化水素環境における優れた耐蝕性と耐硫化物応力腐食割れ性を有し、かつ油井管・ラインパイプとしての強度を有する油井管・ラインパイプ用高Cr鋼として提供することを可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱膨張測定を用いた熱膨張曲線による各温度でのオーステナイト分率の関係を示す図。

【図1】

